

SECONDARY BATTERY

Patent number: JP2001283834
Publication date: 2001-10-12
Inventor: FUJIMOTO MASAHISA; IKEDA HIROAKI; FUJITANI SHIN
Applicant: SANYO ELECTRIC CO LTD
Classification:
- **International:** H01M4/02; H01M4/62; H01M4/66; H01M4/70; H01M10/40
- **European:**
Application number: JP20000100407 20000403
Priority number(s):

Abstract of JP2001283834

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent deterioration of cycle characteristics due to expansion and contraction of an active material at charging and discharging.

SOLUTION: An electrode is utilized in which a first active material layer made of a metal alloying with Li is provided on a collector made of material not alloying with Li, and on top of the first active material layer, a second active material layer made of carbon is provided.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-283834
(P2001-283834A)

(43) 公開日 平成13年10月12日 (2001. 10. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 1 7
4/62		4/62	Z 5 H 0 2 9
4/66		4/66	A 5 H 0 5 0
4/70		4/70	Z
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-100407 (P2000-100407)

(22) 出願日 平成12年4月3日 (2000. 4. 3)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 藤本 正久

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 池田 博昭

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電時の活物質の膨張収縮によるサイクル特性の低下を防止する。

【解決手段】 L i と合金化しない材料からなる集電体の上に、L i と合金化する金属または半導体からなる第1の活物質層を設け、該第1の活物質層の上に炭素からなる第2の活物質層を設けた電極を用いることを特徴としている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Liと合金化しない材料からなる集電体の上に、Liと合金化する金属または半導体からなる第1の活物質層を設け、該第1の活物質層の上に炭素からなる第2の活物質層を設けた電極を用いることを特徴とする二次電池。

【請求項2】 前記電極において、前記第2の活物質層の上にさらに前記第1の活物質層が設けられていることを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】 前記第2の活物質層が、シリコン、ゲルマニウム、またはシリコンゲルマニウム合金からなることを特徴とする請求項1または2に記載の二次電池。

【請求項4】 前記第2の活物質層が、前記集電体上に堆積して形成された活物質薄膜であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項5】 前記活物質薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、かつ該柱状部分の底部が前記集電体と密着していることを特徴とする請求項4に記載の二次電池。

【請求項6】 前記活物質薄膜の表面に凹凸が形成されており、前記切れ目が該薄膜表面の凹凸の谷部から前記集電体に向かって厚み方向に形成されていることを特徴とする請求項5に記載の二次電池。

【請求項7】 前記薄膜表面の凹凸が、集電体表面の凹凸に対応して形成されていることを特徴とする請求項6に記載の二次電池。

【請求項8】 前記集電体表面の凹凸の凸部が錐体状であることを特徴とする請求項7に記載の二次電池。

【請求項9】 前記活物質薄膜が、シリコン薄膜またはゲルマニウム薄膜であることを特徴とする請求項4～8のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項10】 前記シリコン薄膜が、微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜であることを特徴とする請求項9に記載の二次電池。

【請求項11】 前記集電体が銅箔であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項12】 前記銅箔が電解銅箔であることを特徴とする請求項11に記載の二次電池。

【請求項13】 前記第1の活物質層に銅箔からの銅元素が拡散分布していることを特徴とする請求項11または12に記載の二次電池。

【請求項14】 前記銅元素が前記集電体から離れるにつれて減少する濃度分布を有していることを特徴とする請求項13に記載の二次電池。

【請求項15】 層間距離dが3.37Å以下、積層方向の結晶子寸法Lcが300Å以上の黒鉛を、前記第2の活物質層の炭素として用いることを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池等の二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム金属を負極として用いたリチウム二次電池は、そのエネルギー密度が大きいことから、次世代の二次電池として注目されている。しかしながら、リチウム金属を負極に用いるため、充放電に伴ってリチウム金属の溶解析出が生じ、デンドライトの生成や電極の変形が生じる。このため、サイクル性能が劣悪であり、実用化に耐え得るものではできていない。このような問題を解決し得るものとして、Liと合金化する金属を用いたLi合金負極や、黒鉛などの炭素材料を用いた炭素負極が提案されており、炭素負極を用いたものは一部実用化されている。

【0003】しかしながら、炭素負極はその理論容量が372mAh/gと低いため、金属リチウムを負極に用いた場合に比べて、大幅にエネルギー密度が低下するという欠点がある。また、Li合金負極を用いた場合には、充放電に伴い体積の膨張と収縮が繰り返されるため、充放電サイクルが進むにつれて活物質粒子が微粉化し、サイクル性能が悪くなるという欠点があった。

【0004】一方、リチウム二次電池を用いる応用機器においては、より一層のエネルギー密度の向上が要求されており、黒鉛負極を用いたリチウム二次電池と同等以上のサイクル性能と、より一層の高エネルギー密度を有するリチウム二次電池が要望されている。

【0005】そこで、黒鉛に比べて非常に大きな容量を有するケイ素粉末を、黒鉛粉末と混合した負極が提案されている。これは、ケイ素粉末の有する大きな容量と、黒鉛の優れたサイクル性能を兼ね備えることを目的とするものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ケイ素粉末は、上述のようにリチウムとの合金化によりリチウムを吸蔵及び放出する活物質であるので、黒鉛粉末と混合して用いた場合にも、充放電サイクルに伴い微粉化が進行し、集電体から活物質が剥離するため、電極全体のサイクル性能は劣ったものとなり、実用性を有するものではなかった。

【0007】本発明の目的は、充放電時の活物質の膨張収縮によるサイクル特性の低下を防止することができる二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の二次電池は、Liと合金化しない材料からなる集電体の上に、Liと合金化する金属または半導体からなる第1の活物質層を設け、該第1の活物質層の上に炭素からなる第2の活物質層を設けた電極を用いることを特徴としている。

【0009】本発明の上記電極においては、上記第2活物質層の上に、さらに第1の活物質層が設けられていて

もよい。すなわち、集電体の上に、第1の活物質層／第2の活物質層／第1の活物質層の3層構造の活物質層が設けられていてもよい。さらに、本発明の上記電極においては、上記第2活物質層の上に、第1の活物質層及び第2の活物質層がこの順序で交互に繰り返して積層されていてもよい。すなわち、集電体の上に、第1の活物質層／第2の活物質層／第1の活物質層／第2の活物質層のように第1の活物質層と第2の活物質層からなる繰り返しの積層構造が形成されていてもよい。

【0010】本発明の第1の活物質層に用いる活物質は、Liと合金化する金属または半導体から形成されたものであれば特に限定されないが、大きな電極容量を得るという観点からは、Si、Ge、Sn、Al、及びInなどが好ましく用いられる。これらの中でも、Si（シリコン）及びGe（ゲルマニウム）は、特に高い容量を有しており、 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 及び $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$ の組成までLiを吸蔵することが可能であるので、特に好ましく用いられる。また、Si-Ge（シリコンゲルマニウム）合金も高い容量を有しており、同様に好ましく用いられる。

【0011】また、第1の活物質層は、集電体上に堆積して形成した活物質薄膜であることが好ましい。これらの薄膜は、CVD法、スパッタリング法、及び蒸着法などの薄膜形成法により形成することができる。

【0012】シリコン薄膜は、微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜であることが好ましい。微結晶シリコン薄膜は、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークと、非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} 近傍のピークの両方が実質的に検出されるシリコン薄膜である。また、非晶質シリコン薄膜は、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する 520 cm^{-1} 近傍のピークは実質的に検出されず、非晶質領域に対応する 480 cm^{-1} のピークが実質的に検出されるシリコン薄膜である。また、ゲルマニウム薄膜は、非晶質薄膜であることが好ましい。

【0013】本発明における集電体としては、例えば金属箔を用いることができる。金属箔としては、活物質薄膜との密着性を高めるという観点からは、活物質薄膜と合金化し得る金属からなる金属箔であることが好ましい。シリコン薄膜及びゲルマニウム薄膜を活物質薄膜として形成する場合、集電体としては特に銅箔であることが好ましい。また、銅箔としては、表面粗さRaが大きい銅箔である、電解銅箔が好ましい。

【0014】本発明において、集電体表面の表面粗さRaは、それぞれ $0.01\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、表面粗さRaと局部山頂の平均間隔Sは、 $100\text{ Ra}\geq S$ の関係有することが好ましい。

【0015】表面粗さRa及び局部山頂の平均間隔Sは、日本工業規格（JIS B 0601-1994）に定められており、例えば表面粗さ計により測定するこ

とができる。

【0016】本出願人は、未だ公知ではない特願2000-47675号において、集電体上に形成された活物質薄膜に厚み方向の切れ目が形成され、薄膜が柱状に分離され、かつ該柱状部分の底部が集電体と密着していることにより、充放電時の活物質の膨張収縮に伴う応力を緩和することができ、優れたサイクル性能が得られることを見出している。本発明における活物質薄膜は、このような応力緩和構造を有していることが好ましい。従って、本発明に従う好ましい実施形態の二次電池においては、活物質薄膜がその厚み方向に形成された切れ目によって柱状に分離されており、かつ該柱状部分の底部が集電体と密着していることを特徴としている。

【0017】柱状部分のまわりには隙間が形成されているため、充放電反応により活物質の膨張及び収縮が繰り返されても、このような膨張収縮を柱状部分のまわりに形成された隙間により吸収することができる。従って、活物質薄膜が集電体から脱離及び剥離等をすることなく充放電反応を繰り返すことができる。

【0018】さらに活物質薄膜の厚み方向において、少なくとも厚みの $1/2$ 以上の部分が、上記切れ目によって柱状に分離されていることが好ましい。また、上記切れ目は、好ましくは活物質薄膜の膨張収縮により形成される。また、上記切れ目は、電池を組み立てた後の充放電反応により形成してもよいし、電池を組み立てる前の充放電反応により形成してもよい。

【0019】本発明において、活物質薄膜の表面には凹凸が形成されていることが好ましい。また、上記切れ目は、該薄膜表面の凹凸の谷部から集電体に向かって厚み方向に形成されていることが好ましい。

【0020】上記薄膜表面の凹凸は、好ましくは集電体表面の凹凸に対応して形成されている。また、集電体表面の凹凸の凸部は、錐体状であることが好ましい。さらに、活物質薄膜の柱状部分の上方は、丸みを帯びた形状であることが好ましい。

【0021】本出願人は、未だ公知ではない特願2000-47675号において、上記切れ目が、活物質薄膜に形成された、低密度領域に沿って形成されることを見出しており、この低密度領域が、活物質薄膜の面方向に網目状に連なりかつ集電体に向かって厚み方向に延びるように形成されていることを見出している。本発明における活物質薄膜においても同様に、低密度領域が形成されており、該低密度領域に沿って上記切れ目が形成されていてもよい。従って、本発明に従う好ましい実施形態においては、上記切れ目が形成される前の活物質薄膜に、面方向に網目状に連なりかつ集電体に向かって厚み方向に延びた低密度領域が形成されており、該低密度領域に沿って上記切れ目が厚み方向に形成されていてもよい。

【0022】また、本出願人は、集電体として銅箔を用いた場合、シリコン薄膜中に銅箔からの銅元素が拡散分

布しており、該銅元素は、集電体から離れるにつれて減少するような濃度分布で拡散していることを見出している。また、このような銅元素の拡散分布により、活物質薄膜が集電体と良好に密着することを見出している。従って、本発明においても、第1の活物質層中に銅箔からの銅元素が拡散分布していることが好ましく、この濃度分布は、集電体から離れるにつれて銅元素が減少するような濃度分布であることが好ましい。

【0023】本発明において第2の活物質層に用いる炭素材料は、リチウム二次電池において負極として用いることができる炭素材料であれば特に限定されるものではなく、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー、コークス、有機前駆体を不活性雰囲気中で熱処理して合成した炭素、あるいはダイヤモンドライクカーボン(DLC)などが挙げられる。黒鉛としては、層間距離 d が 3.37\AA 以下、積層方向の結晶子寸法 L_c が 300\AA 以上の黒鉛が好ましく用いられる。

【0024】本発明において、上記電極は、負極として用いてもよいし、正極として用いてもよいが、一般には負極として用いられる。この場合の正極としては、特に制限されるものではないが、従来からリチウム二次電池の正極として用いられているものを用いることができる。このような正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 MnO_2 などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0025】本発明の二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 LiI 、 Li_3N などの無機固体電解質が例示される。本発明の二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶媒としての Li 化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用い

ることができる。

【0026】(作用効果)本発明によれば、 Li と合金化する金属または半導体からなる第1の活物質層の上に、炭素からなる第2の活物質層が設けられる。従って、第1の活物質層は、集電体と第2の活物質層に挟まれた状態で設けられており、第1の活物質層は、集電体のみならず第2の活物質層とも電気的に導通可能な状態で存在している。このため、第1の活物質層が充放電時の膨張収縮により、集電体から剥離しても、第2の活物質層を介して集電することが可能となる。

【0027】従って、本発明における第1の活物質層は、上記のような厚み方向の切れ目によって分離された柱状構造のものでなくともよく、ケイ素粉末からなる活物質層であってもよい。また、上記のような柱状構造の活物質薄膜である場合には、それ自身が有する良好なサイクル特性をさらに向上させることができる。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0029】(本発明電池A~Fの作製)

〔負極第1活物質層の作製〕集電体である電解銅箔(厚み $17\mu\text{m}$ 、表面粗さ $R_a=0.188\mu\text{m}$ 、局部山頂間の平均間隔 $S=11\mu\text{m}$)の上に、プラズマCVD法により、第1の活物質層としてのシリコン薄膜を形成した。原料ガスとしては SiH_4 ガスを用い、キャリアガスとしては H_2 ガスを用いた。薄膜形成条件は、原料ガス流量: 10 sccm 、キャリアガス流量: 200 sccm 、基板温度: 180°C 、反応圧力: 40 Pa 、高周波電力 55 W とした。形成されたシリコン薄膜は、ラマン分光分析により微結晶シリコン薄膜であることを確認した。シリコン薄膜の膜厚については、 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、及び $5\mu\text{m}$ の6種類のものを作製した。

【0030】なお、上記の実施例では、CVD法によりシリコン薄膜を形成しているが、スパッタリング法及び蒸着法などの他の薄膜形成法で形成してもよい。また、シリコン粉末を結着剤を用いて塗布することによって第1の活物質層を形成してもよい。

【0031】〔負極第2活物質層の作製〕負極の第2の活物質層の活物質として黒鉛($d<3.37\text{\AA}$ 、 $L_c>300\text{\AA}$)を用い、結着剤としてフッ素樹脂(PVdF)を用いて第1の活物質層を作製した。フッ素樹脂の濃度が黒鉛+フッ素樹脂の全体の5重量%となるように、フッ素樹脂を溶解したN-メチルピロリドン溶液に黒鉛を添加し、30分間らいかい機でらいかいしてスラリーを作製した。このスラリーをドクターブレード法により、上記第1の活物質層の上に塗布し、乾燥して第2の活物質層とした。塗布量は、第1の活物質層のシリコ

ン薄膜の膜厚に応じて、表1に示すような厚みとなるように変化させた。なお、表1において、Si膜厚は、第1の活物質層であるシリコン薄膜の膜厚を示しており、黒鉛層厚みは、第2の活物質層の厚みを示している。

【0032】〔正極の作製〕正極活物質として LiCoO_2 を用い、結着剤としてフッ素樹脂(PVdF)を用いて正極を作製した。具体的には、 LiCoO_2 粉末100gを、フッ素樹脂が5重量%となるように溶解したN-メチルピロリドン溶液に混合し、30分間攪拌機で攪拌してスラリーを作製した。このスラリーをドクターブレード法によって、厚み20 μm のアルミニ

ウム箔上に塗布し、乾燥して正極を得た。

【0033】〔電池の作製〕上記負極と上記正極を、ポリプロピレン製セパレータを介して積層した後、巻き取ることによって、電極群を作製した。この電極群を電池缶に挿入した後、電解液を注入し、封口して、表1に示す本発明電池A～Fを作製した。なお、電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットル溶解したものをを用いた。

【0034】

【表1】

Si膜厚 (μm)	黒鉛層厚み (μm)	Si : 黒鉛重量比	本発明電池
0.1	85.1	0.23 : 84	A
0.3	82.5	0.69 : 84	B
0.5	79.8	1.15 : 84	C
1.0	73.2	2.3 : 84	D
2.0	60.0	4.6 : 84	E
5.0	20.2	11.5 : 84	F

【0035】〔比較電池の作製〕黒鉛粉末とケイ素粉末を重量比84 : 4.6となるように混合し、結着剤として上記と同様のフッ素樹脂を用いてスラリー化した後、電解銅箔上に塗布して負極を作製した。この負極を用いる以外は上記本発明電池と同様にして、比較電池を作製した。

【0036】〔充放電サイクル試験〕本発明電池E及び比較電池について、充放電サイクル試験を行った。充電は電池電圧4.2Vまでとし、放電は電池電圧2.75Vまでとし、充放電電流は100mAとして、充放電を行い、1サイクル目、2サイクル目、5サイクル目、及び10サイクル目の放電容量及び充放電効率を測定した。測定結果を表2に示す。

【0037】

【表2】

サイクル数	本発明電池E		比較電池	
	放電容量 mAh	充放電効率 %	放電容量 mAh	充放電効率 %
1	1000	91	940	85
2	990	100	820	87
5	997	100	750	80
10	990	99	700	65

【0038】表2に示すように、本発明電池Eは、比較電池に比べ、高い放電容量及び充放電効率を示している。10サイクル後に各電池を分解したところ、本発明電池Eの負極活物質は、集電体である銅箔から剥離している部分が認められず、負極活物質自体はその形状を保っていた。一方、比較電池においては、ほとんどの負極活物質が集電体から剥離、ケイ素粉末と思われる銀白色の微粉が電解液中に分散していることが確認された。

【0039】次に、本発明電池E以外の本発明電池についても、上記と同様の条件で充放電サイクル試験を行った。1サイクル目の放電容量及び充放電効率を表3に示す。なお、表3には、本発明電池Eの測定結果も併せて示している。

【0040】

【表3】

	本 発 明 電 池					
	A	B	C	D	E	F
Si膜厚 μm	0.1	0.3	0.5	1	2	5
黒鉛層厚 μm	85.1	82.5	79.8	73.2	60.0	20.2
放電容量 mAh	1000	1000	1000	1000	1000	1000
充放電効率 %	89	90	90	91	91	91

【0041】表3に示すように、本発明電池のいずれも、高い放電容量及び充放電効率を示している。以上のように、本発明電池A～Fは、充放電サイクル試験によっても微粉化が生じず、優れたサイクル特性を示すことがわかる。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、充放電時の活物質の膨張収縮によるサイクル特性の低下を防止することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤谷 伸
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS01 AS10 CC01 CC03
EE01 HH03 HH05
5H029 AJ05 AK03 AL01 AM03 AM04
AM05 AM07 BJ13 DJ07 DJ08
DJ12 DJ14 DJ16 DJ17 EJ04
HJ04 HJ12 HJ13
5H050 AA07 BA17 CA08 CA09 CB01
DA03 DA07 DA10 EA09 EA24
FA04 FA08 FA10 FA12 FA18
HA04 HA12 HA13